



XAFS 法を用いたモデル薄膜の状態分析

XAFS Study of the Thin Film Electrodes for Lithium-Ion Batteries

山重 寿夫^a, 塩谷 真也^a, 与儀 千尋^b
Hisao Yamashige^a, Shinya Shiotani^a, Chihiro Yogi^b

^a トヨタ自動車株式会社, ^b 立命館大学 SR センター

^a Toyota Motor Corporation, ^b Synchrotron Radiation Center, Ritsumeikan University

1. 測定実施日

2014年2月13日 10時 – 18時30分 (4シフト), BL5S1
2014年3月25日 10時 – 18時30分 (2シフト), BL5S1
2014年2月20日 10時 – 18時30分 (2シフト), BL6N1
2014年3月7日 10時 – 18時30分 (2シフト), BL7U

2. 概要

リチウムイオン二次電池 (LIB) の合剤電極およびモデル薄膜電極を用いて XAFS 測定を行った。合剤電極の O-K XANES スペクトルから耐久前後における正極活物質表面の劣化状態を評価し、モデル薄膜電極の P-K XANES スペクトルから電池化前後における皮膜成分の検知について検討した。

3. 背景と研究目的

LIB は、携帯電話やノートパソコンなどのモバイル用電源として広く使用されている。さらに近年、LIB はハイブリッド (HV)、プラグインハイブリッド (PHV)、電気自動車の車載用電源としてのニーズが高く、さらなる大型化が求められている。しかしながら、LIB に一般的に用いられている合剤電極における反応は、電解液のイオン伝導度や粘度、電極の構成等の内的要因と、電池自体の構造や温度等の外的要因によって大きく影響を受けることが知られている[1-3]。

内的要因の 1 つである正極活物質と電解液との固-液界面における電荷移動抵抗は、主に正極活物質表面の皮膜や劣化などによって変化することが知られている[4]。今回は、正極活物質表面に生成している皮膜および劣化を評価す

ることを目的とし、合剤電極およびモデル薄膜電極を用いて正極活物質表面の皮膜および劣化解析を行った。

4. 実験内容

サンプル：

<合剤電極> 電極材料には LiCoO_2 (LCO) を用いた。LCO にアセチレンブラックおよび PVdF (ポリフッ化ビニリデン) を加えスラリーを調整し、アルミニウム箔に塗工し、合剤電極を作製した。この正極に、負極(リチウム箔)、セパレータ、電解液 (1M LiPF_6 , EC/EMC) を組み合わせ、ラミネートセルを作製した。耐久品は、セルを面方向から拘束する専用ジグに挟み、1C レート (1 時間で完全充放電する割合) にて Li_xCoO_2 の Li 量を $x=1.0 \Leftrightarrow 0.7$ の範囲で変化させて 50 回充放電を行った。

<薄膜電極> Pt 板 (15mm×15mm×0.4mm) 上に LCO を 100nm スパッタし、モデル薄膜電極を作成した。電池化品は、この薄膜電極に対極 (リチウム箔)、電解液 (1M LiPF_6 , EC/EMC) を組み合わせ、セルを作製した。0.2C レートにて Li_xCoO_2 の Li 量を $x=1.0 \Leftrightarrow 0.7$ までの充放電を 3 サイクル繰り返した。

測定：

<BL5S1> 分光器：2 結晶分光器 Si(111)、検出器：イオンチェンバー (I0_17cm : N_2 (100%)、I1_31cm : N_2 (85%)/Ar(15%)) を用いて、透過法のセッティングにて Co-K XAFS 測定を行った。

<BL6N1> P-K XANES 測定は、2140-2190eV のエネルギー範囲を 0.2eV ステップで全電子収量法にて測定した。

<BL7U> O-K XANES 測定は、522-560eV のエネルギー範囲を 0.2eV ステップで全電子収量法にて測定した。

5. 結果および考察

<BL5S1>

モデル薄膜サンプルを用いた反射率モードでの Ni-K XAFS 測定を実施しようとしたが、薄膜の平滑性が悪く、良い反射率プロファイルを得ることができ

なかった。サンプル条件を最適化した上で、今後も検討を続ける。(詳細は、6.今後の課題を参照)

<BL6N1>

モデル薄膜電極を測定用ホルダーに固定し (Fig.1)、測定チャンバー内へ導入し、真空状態にて測定した。電池化前後のモデル薄膜電極の P-K XANES スペクトルの結果を Fig.2 に示す。



Fig.1 モデル薄膜電極の測定ホルダーへの固定状態

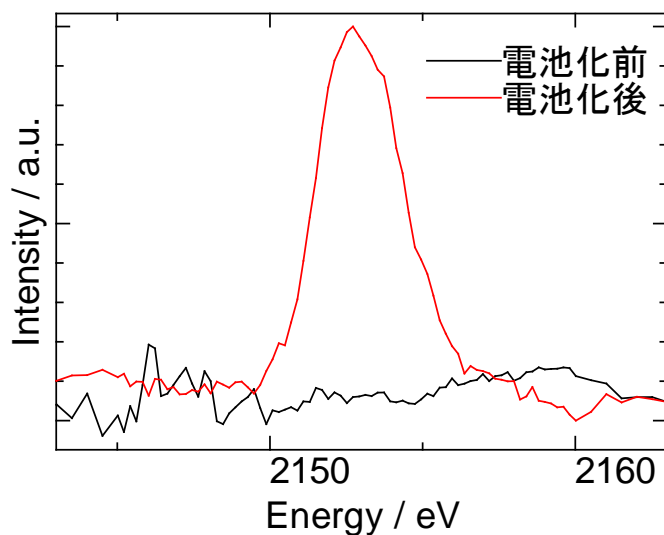


Fig.2 P-K XANES スペクトル (電池化前後のモデル薄膜電極)

電池化前のサンプルでは P のピークは確認できないが、電池化後のサンプルにおいて 2153eV 付近に P のピークが確認された。これは、電解液注液後

の充放電中に P 由来の皮膜が生成したためであると考えられる。今後は、種々の条件下における P の状態を把握することで皮膜と電気化学特性の関係を調査していく。

<BL7U>

合剤電極を測定用ホルダーに固定し (Fig.3)、測定チャンバー内へ導入し、真空状態にて測定した。耐久前後の合剤電極の O-K XANES スペクトルの結果を Fig.4 に示す。



Fig.3 合剤電極の測定ホルダーへの固定状態

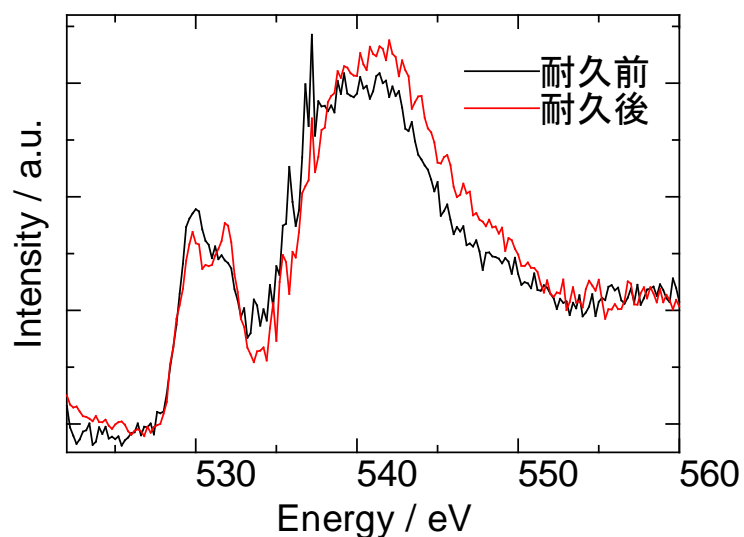


Fig.4 O-K XANES スペクトル (耐久前後の合剤電極)

530eV 付近に 2 つのピークが確認された。低エネルギー側は、LCO 由来の

ピーク、高エネルギー側のピークは酸化物由来のピークにそれぞれ帰属される。耐久後の電極は、耐久前に比べて高エネルギー側のピーク強度が高くなっていることから、劣化とともに電極表面に酸化物層が成長したものと予測される。今後は、耐久条件によってどのような劣化が進むのかを明らかにし、劣化メカニズムを解明する。

6. 今後の課題

<BL5S1> 表面敏感な測定の際に用いる薄膜試料については、表面の平滑性が求められる。しかし、電池材料の場合、電気化学特性を満足するためには平滑性を犠牲にしなければならないという問題がある。今後は、これらの条件を最適化して実験を行う必要がある。

7. 参考文献

- [1] Z.C. Shi, A. Attia, W.L. Ye, Q. Wang, Y.X. Li, Y. Yang, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 2665e2673.
- [2] M.-H. Lee, J.-Y. Kim, H.-K. Song, *Chem. Commun.* 46 (2010) 6795e6797.
- [3] Z.-R. Chang, H.-J. Lv, H.-W. Tang, H.-J. Li, X.-Z. Yuan, H. Wang, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 4595e4599.
- [4] K. Zaghbi, A. Guerfi, P. Hovington, A. Vijh, M. Trudeau, A. Mauger, J.B. Goodenough, C.M. Julien, *J. Power Sources* 232 (2013) 357e369.